

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-021825

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

G01N 29/18
G01N 29/02

(21)Application number : 06-154507

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.07.1994

(72)Inventor : NAGASE TSUTOMU

UENO TAKAYOSHI

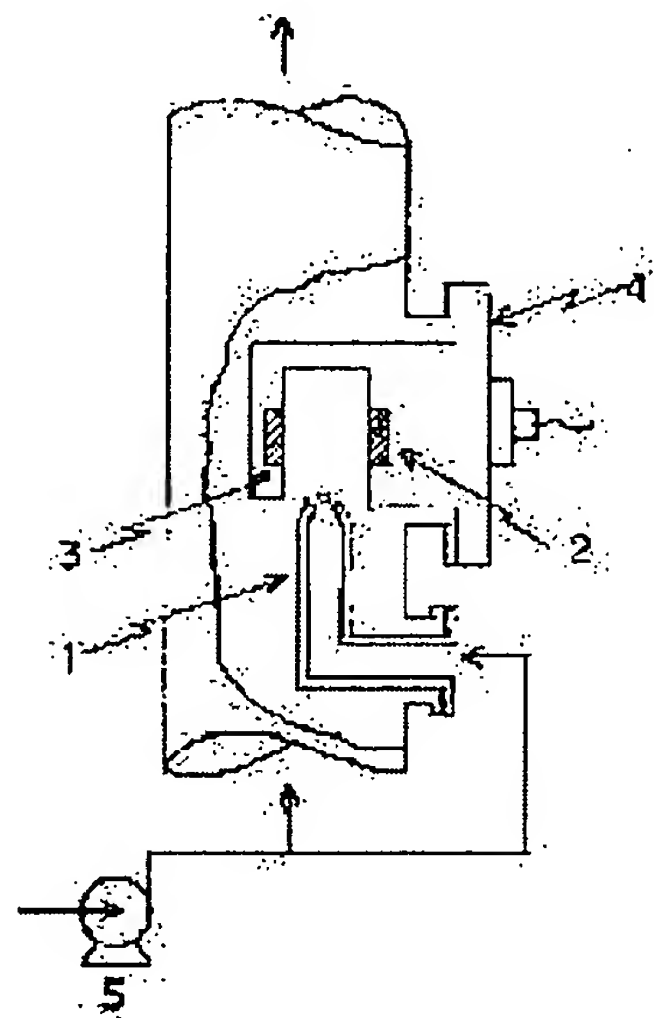
NAKAGAWA NORIKAZU

(54) ULTRASONIC LIQUID CONCENTRATION MEASURING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove the effect of stuck bubbles and quickly measure the liquid concentration with high accuracy by spouting a liquid to be measured to an ultrasonic transceiver section and an ultrasonic reflection section from a nozzle provided nearby.

CONSTITUTION: A liquid to be measured pressurized by a pump 5 is spouted from a nozzle 1 provided near an ultrasonic transceiver 2 and an ultrasonic reflector 3 to remove the bubbles stuck to the transceiver 2 and reflector 3. The liquid is sprayed from the nozzle 1 having the aperture of 0.5-5mm and installed apart from the transceiver 2 and reflector 3 by 2-5cm at the constant flow of about 1-10 l/min, for example. For increasing the measurement accuracy, the effect of the liquid temperature on the propagating speed of ultrasonic waves is preferably corrected by combining the following means: a small thermometer having the diameter of 1mm or below is assembled in a device main body 4, the concentration is calculated in consideration of the response time delay from the actual liquid temperature, the device main body 4 is installed in a thermostatic chamber and the room temperature is kept constant within $\pm 1^\circ$, and the liquid to be measured is held at 35-40° C for 0.5-2hr before measurement.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-21825

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 29/18

29/02

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-154507

(22)出願日 平成6年(1994)7月6日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 長瀬 勉

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 上野 隆義

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 中川 則一

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

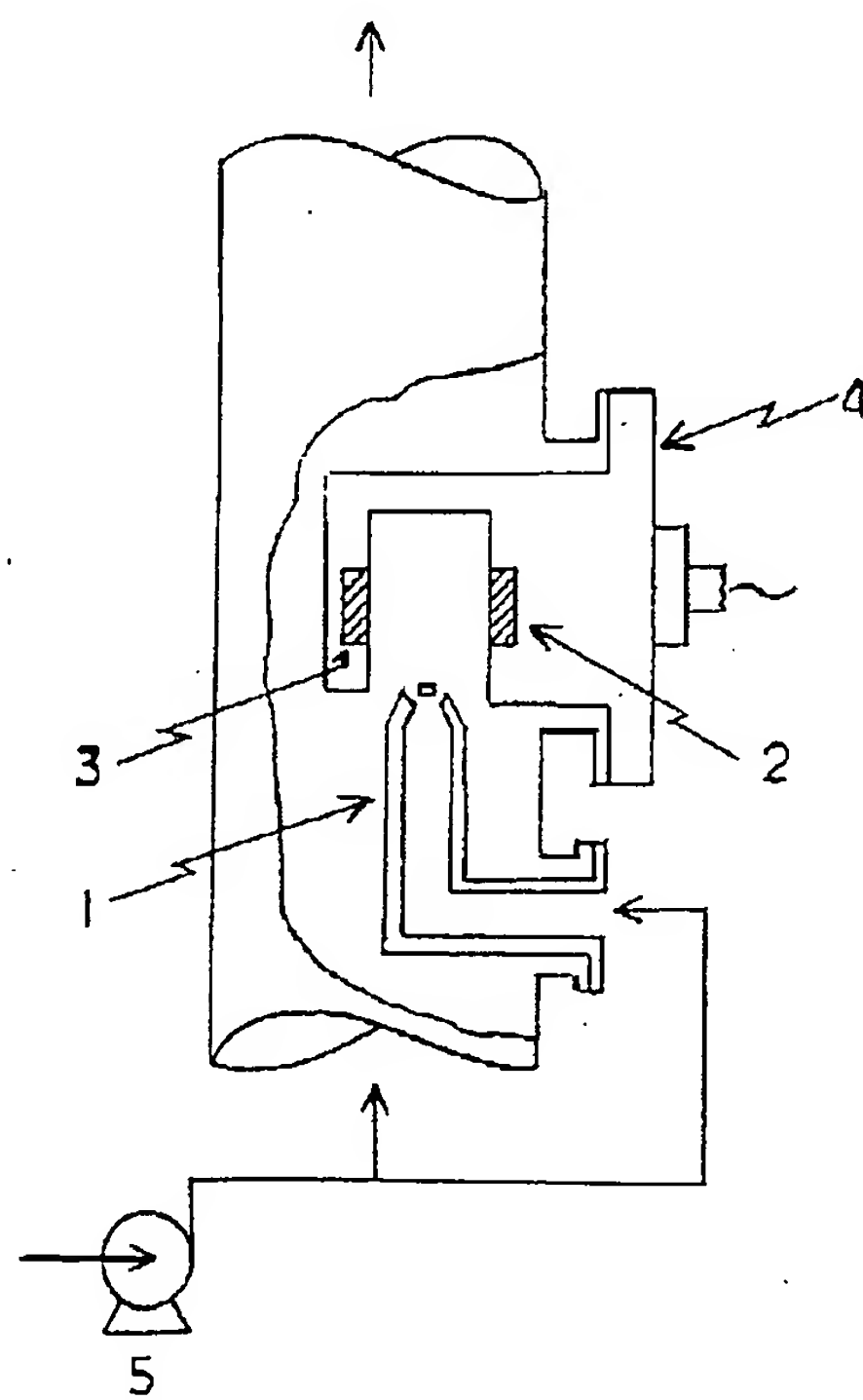
(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 超音波式液体濃度測定装置

(57)【要約】

【構成】 超音波受発信部及び超音波反射部を有する超音波式液体濃度測定装置であって、超音波受発信部及び超音波反射部に対する気泡除去手段を有する超音波式液体濃度測定装置。

【効果】 極めて高い精度の下、迅速な測定が可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 超音波受発信部及び超音波反射部を有する超音波式液体濃度測定装置であって、超音波受発信部及び超音波反射部に対する気泡除去手段を有する超音波式液体濃度測定装置。

【請求項2】 気泡除去手段が、超音波受発信部及び超音波反射部の近傍に設けられたノズルから超音波受発信部及び超音波反射部に濃度測定用液体を噴出するものである請求項1記載の超音波式液体濃度測定装置。

【請求項3】 下記(1)～(5)のうちの少なくとも一の手段を有する請求項1記載の超音波式液体濃度測定装置。

(1)：白金測温抵抗体からなる温度計を用いて濃度測定用液体の温度を測定し、超音波の伝播速度に対する液温の影響を補正する手段

(2)：温度計により測定される液温と実際の液温との時間的応答遅れを補正することにより、上記(1)の温度補正を行う手段

(3)：超音波式液体濃度測定装置の設置環境温度を一定に保持する手段

(4)：液体の超音波伝播速度信号と温度信号から液体濃度信号を得る変換機構を有する超音波式液体濃度測定装置を用い、該変換機構の温度を一定に保持する手段

(5)：濃度測定用液体中の溶存気体の濃度を一定に保持する手段

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超音波式液体濃度測定装置に関するものである。更に詳しくは、本発明は、極めて高い精度の下、迅速な測定が可能な超音波式液体濃度測定装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液体の濃度を測定する装置のひとつとして、超音波式液体濃度測定装置が知られている。ここで、液体の濃度とは、二種以上の成分液体同志の液状混合物中における特定の成分液体の濃度、又は液体に溶解された成分固体の濃度をいう。

【0003】ところで、近年の電子工業用に使用される液体工業薬品の分野において、液体の濃度を正確に測定する要求の水準は、一層高度なものになってきている。ここで、電子工業用に使用される液体工業薬品としては、シリコンウエハー洗浄用薬品、配線パターン現像用薬品、各種エッチング剤などがある。

【0004】しかしながら、たとえば誤差範囲 $\{ (測定値 - 真の値) / 真の値 \} \times 100$ が $\pm 0.04\%$ といった極めて高い精度の下に測定が可能な液体濃度測定装置であって、しかもオンラインによる自動測定も可能であり、工業的製造装置に適用できるものは実現されていなかった。

【0005】なお、高精度を得ることができる測定法と

して、いわゆる化学滴定法があるが、この方法は迅速性に欠け、工業的製造装置において用いるには不都合である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、極めて高い精度の下、迅速な測定が可能な超音波式液体濃度測定装置を提供する点に存する。

【0007】

【課題を解決するための手段】超音波受発信部及び超音波反射部を有する超音波式液体濃度測定装置は公知であり、広く市販されている。しかしながら、従来の装置においては、極めて高い精度の下における測定が困難であった。本発明者らは、精度を低下させる原因について詳細に検討した。その結果、超音波受発信部及び超音波反射部に付着する気泡がその原因をなしており、該気泡を除去することにより極めて高い測定精度を実現し得ることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】すなわち、本発明は、超音波受発信部及び超音波反射部を有する超音波式液体濃度測定装置であって、超音波受発信部及び超音波反射部に対する気泡除去手段を有する超音波式液体濃度測定装置に係るものである。

【0009】以下、詳細に説明する。

【0010】本発明の超音波受発信部及び超音波反射部を有する超音波式液体濃度測定装置としては、公知のものを使用することができ、これらは広く市販されている。ここで、超音波式液体濃度測定装置とは、濃度測定用液体中に設置された超音波受発信部及び超音波反射部を有し、超音波発信部から超音波を発信し、超音波反射部で反射して戻ってくる超音波を超音波受信部で受信し、発信から受信までの時間を測定することにより液体中の超音波の伝播速度を求め、該伝播速度が液体の濃度に依存する性質を利用して、液体の濃度を求める装置である。

【0011】本発明の最大の特徴は、超音波式液体濃度測定装置が、超音波受発信部及び超音波反射部に対する気泡除去手段を有するものである点にある。該手段を設けることにより、はじめて、極めて高い精度の下における測定が可能となる。

【0012】超音波受発信部及び超音波反射部に対する気泡除去手段としては、具体的には、超音波受発信部及び超音波反射部の近傍に設けられたノズル(1)から超音波受発信部(2)及び超音波反射部(3)に濃度測定用液体を噴出するもの(図1)をあげることができる。濃度測定用液体を噴出させるには、濃度測定用液体をポンプにより加圧し、ノズルから噴出させればよい。ノズルの形状及び大きさ並びに液体の噴出量については、特に制限はなく、要するに超音波受発信部及び超音波反射部に付着する気泡を除去できればよいが、たとえば0.5～5mmの口径を有し、超音波受発信部及び超音波反

射部から 2 ～ 5 cm 離れて設置されたノズルから、1 ～ 10 l / 分程度の流量で、濃度測定用液体を超音波受発信部及び超音波反射部に向かって噴出させればよい。なお、濃度測定中は、一定の流量で常時噴出させておくことが好ましい。

【0013】次に、本発明を実施するにあたり、好ましい実施態様について説明する。

【0014】第一に、白金測温抵抗体からなる温度計を用いて濃度測定用液体の温度を測定し、超音波の伝播速度に対する液温の影響を補正することが好ましい。なお、温度計の素子は可能な限り小型のものをを用いるべきであり、たとえば 5 mm 以下のものが好ましく、更に好ましくは 1 mm 以下のものである。

【0015】第二に、上記の温度補正を行うに際し、温度計により得られる測定温度の実際の液温との時間的応答遅れを補正することが好ましい。その具体的方法としては、濃度演算部において、温度計により得られた液体の測定温度に対して 0 ～ 160 秒前の超音波伝播速度のデータを遅延させて濃度演算を行わせる方法をあげることができる。

【0016】第三に、超音波式液体濃度測定装置の設置環境温度を一定に保持することが好ましい。特に、超音波受発信部分及び温度計を通して受ける環境温度の影響は無視できない場合がある。その対策としては、たとえば超音波受発信部分及び温度計が設置されたフランジ部分に断熱材被覆を施す方法、又は超音波式液体濃度測定装置全体を恒温室に設置する方法をあげることができる。なお、後者の場合、恒温室の温度の変動幅は $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 以内に維持することが好ましい。

【0017】第四に、液体の超音波伝播速度信号と温度信号から液体濃度信号を得る変換機構を有する超音波式液体濃度測定装置を用いる場合、該変換機構の部分の温度を一定に保持することが好ましい。その方法としては、たとえば変換機構部分を恒温槽内に設置する方法をあげることができる。保持する温度は、通常 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $23 \sim 27^{\circ}\text{C}$ であり、変動幅は $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 以内に維持することが好ましい。

【0018】第五に、測定用液体中の溶存気体の濃度を一定に保持することが好ましい。溶存気体の濃度を一定に保持する方法としては、たとえば測定用液体を $35 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の一定温度で 0.5 ～ 2 時間保持した後、濃度測定に供する方法をあげることができる。

【0019】なお、上記の第一～第五の態様の二以上を任意に組み合わせることも可能である。

【0020】本発明が測定の対象とし得る液体の種類は特に制限はないが、本発明の適用例として、電子工業用に使される液体工業薬品、すなわちシリコンウエハー洗浄用薬品、配線パターン現像用薬品、各種エッチング剤などをあげることができ、具体的には水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、フッ酸水溶液などをあげるこ

とができる。

【0021】また、二種以上の成分液体を混合して目的の成分比率を有する混合液を調合するに際し、本発明の超音波式液体濃度測定装置により混合液の濃度を監視し、得られた濃度測定値をフィードバックして成分液の供給流量を自動調節できるシステムとすることにより、極めて高精度下、自動的に目的の濃度を有する混合液体を調合することができる。

【0022】

【作用】本発明によると、測定値に対する気泡の影響を除去し、極めて高精度下、迅速に液体濃度を測定することができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

実施例 1

超音波受発信部 (2) 及び超音波反射部 (3) の近傍に設けられたノズル (1) から超音波受発信部 (2) 及び超音波反射部 (3) に濃度測定用液体を噴出できる超音波式液体濃度測定装置 (図 1) を用い、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液の濃度を測定した。なお、濃度測定用液体をポンプにより加圧し、2 mm の口径を有し、超音波受発信部 (2) 及び超音波反射部 (3) から約 3 cm 離れた位置に設置されたノズルから、合計 4.0 l / 分程度の濃度測定用液体を、超音波受発信部 (2) 及び超音波反射部 (3) に向かって噴出させた。ただし、前記の好ましい実施態様 (1) ～ (5) を用いることなく行った。約 10 分の間隔をおいて 5 回の測定を繰り返した。結果を表 1 に示した。

【0024】比較例 1

ノズル (1) を有しない超音波式液体濃度測定装置を用い、気泡の除去を行わなかったこと以外、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 2 に示した。結果から次のことがわかる。本発明による実施例 1 においては、誤差の範囲は $\pm 0.04\%$ 以内であり、満足すべき結果となっている。一方、本発明の気泡除去を行わなかった比較例 1 においては、誤差の範囲が $+0.240 \sim -0.231\%$ と大きく、不満足な結果を示している。

【0025】

【表 1】

| ----- | | |
|-------|------------|-----------|
| | 実 施 例 | 1 |
| 測定時 | 測定値 (wt %) | 誤差 (%) #1 |
| 1 回目 | 2.3798 | +0.013 |
| 2 回目 | 2.3802 | +0.029 |
| 3 回目 | 2.3786 | -0.038 |
| 4 回目 | 2.3790 | -0.021 |
| 5 回目 | 2.3792 | -0.013 |
| ----- | | |

【0026】

【表 2】

| ----- | | |
|-------|------------|-----------|
| | 比 較 | 例 1 |
| 測定時 | 測定値 (wt %) | 誤差 (%) *1 |
| 1回目 | 2.3852 | +0.240 |
| 2回目 | 2.3835 | +0.168 |
| 3回目 | 2.3740 | -0.231 |
| 4回目 | 2.3756 | -0.164 |
| 5回目 | 2.3812 | +0.071 |
| ----- | | |

【0027】 *1 誤差: { (測定値 - 真の値) / 真の値 } × 100

真の値には、化学滴定法による測定値 (2.3795 wt %) を用いた

【0028】

【発明の効果】 以上説明したとおり、本発明により、極めて高い精度の下、迅速な測定が可能な超音波式液体濃度測定装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の超音波式液体濃度測定装置の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 ノズル
- 2 超音波受発信部
- 3 超音波反射部
- 4 超音波式濃度測定装置の本体
- 5 ポンプ

【図1】

